

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-176657

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月31日

G 01 N 27/404
27/327

7235-2G G 01 N 27/30
7235-2G

3 4 1 L
3 5 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 集積型センサとその製造方法

⑯ 特 願 平1-316729

⑰ 出 願 平1(1989)12月6日

⑱ 発 明 者 鈴木 博 章 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 武 井 文 雄 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 菅 間 明 夫 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 小 嶋 尚 美 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
⑲ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一

明 細 書

1. 発明の名称

集積型センサとその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) シリコン基板に異方性エッチングを行って傾斜したエッチング面をもつ穴を作り、該基板の表面に酸化膜を設けて絶縁基板とした後、該穴の底部より基板面に互って二個の電極を設け、前記穴の中に電解液を含有するゲルを充填した後、穴の上面をガス透過性膜で被覆して構成される酸素電極、或いは該酸素電極のガス透過膜の上に更に酵素を固定して構成される酵素電極、の各センサについて、

同種或いは異種のセンサ同士を基板裏面で接合してなることを特徴とする集積型センサ。

(2) 前記センサ基板の接合が、異方性エッチングが終わり、酸化膜を除去したシリコン基板面を硫酸と過酸化水素との混合液中で洗浄して親水性にした後に乾燥し、張り合わせた状態で加熱して

脱水縮合させることを特徴とする集積型センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(概要)

酸素電極または酵素電極同士、或いは組み合わせからなる集積型センサに関し、

集積型センサを実用化することを目的とし、

シリコン基板に異方性エッチングを行って傾斜したエッチング面をもつ穴を作り、該基板の表面に酸化膜を設けて絶縁基板とした後、該穴の底部より基板面に互って二個の電極を設け、前記穴の中に電解液を含有するゲルを充填した後、穴の上面をガス透過性膜で被覆して構成される酸素電極、或いは該酸素電極のガス透過膜の上に更に酵素を固定して構成される酵素電極、の各センサについて、同種或いは異種のセンサ同士を基板裏面で接合して構成すると共に、この接合が、異方性エッチングが終わり、酸化膜を除去したシリコン基板面を硫酸と過酸化水素との混合液中で洗浄して親

水性にした後に乾燥し、張り合わせた状態で加熱して脱水縮合させることを特徴として集積型センサの製造方法を構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は集積型センサとその製造方法に関する。

小形酸素電極は溶存酸素濃度の測定に用いられている。

例えば、水質保全の見地から水中の生化学的酸素供給量 (Biological Oxygen Demand 略称BOD) の測定が行われているが、この溶存酸素濃度の測定には酸素電極が使用されている。

また、醗酵工業において、効率よくアルコール醗酵を進めるためには、醗酵槽中の溶存酸素濃度の調整が必要であり、この測定に酸素電極が使われ、また、グルコースやアミノ酸の測定には酵素電極が使われている。

また、臨床医療の分野において、酸素電極や酵素電極はカテーテル(Katheter)に装着し、体内に挿入して使用されている。

そして、電解液含有体としてはアガロースゲル(寒天)を使用していた。

然し、アガロースゲルの場合はSi基板上の微少な穴の中にマイクロピペットを用いて1回ずつ繰り返し注入しなければならないと云う煩わしさがあった。

そこで、発明者等はポリアクリルアミドゲルを用い、Si基板上に設けた多くの微少穴の中の一括してゲルを注入する方法を見出し出願を行っている。

(特願昭62-148221, 昭和62年6月15日出願)

また、アルギン酸カルシウムゲルを用いるものについても同様に発明を行っている。

(特願昭63-176978, 昭和63年7月18日出願)

後者の製造方法について説明すると、写真蝕刻技術と異方性エッチング技術を用いて多数の穴を開けて後、電極を形成したSi基板上に、この穴の部分を除いてネガ型のレジストを被覆し、この基板を電解液を含んだアルギン酸ナトリウム水溶液に浸漬し、それぞれの穴に水溶液を満たした状態

〔従来の技術〕

従来の酸素電極や酵素電極はガラスや高分子化合物からなり、先端が開口した円筒状のセルの中に陽極と陰極を設け、また、このセルの中に電解液を充填すると共に、先端の開口部に酸素透過膜を設けて酸素電極が形成されている。

また酵素電極の場合は更にこの酸素透過膜の上に酵素を固定して形成されている。

然し、このような構造をとる限り、小形化には限度があり、また量産も困難であった。

そこで、この問題を解決するため、発明者等はシリコン(Si)基板を用い、異方性エッチングを行って多数の穴をパターン精度よく開けた後、写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)を用いて二つの電極を形成し、この穴の中に電解液含有体を収容し、最後に穴の上面をガス透過膜で覆った新しいタイプの小型酸素電極を提案している。

(特願昭62-71739, 昭和62年3月27日出願)

この酸素電極は小型で特性の変動が少なく、また量産に適している。

で、電解液を含む塩化カルシウム水溶液に浸漬することにより、電解液を含んだアルギン酸カルシウムの多孔質担体を穴の中に析出させる方法である。

第2図はこのようにして製造された小型酸素電極1の斜視図、また第3図は第2図X-X'線における小型酸素電極の断面図、また第4図はこの製造プロセスの断面図を示すものである。

いま、この構造と製造プロセスを説明すると次のようになる。

第2図と第3図において、(100)面を表面にもつシリコン(Si)基板2を写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)を用いて異方性エッチングを行って角形の穴を開けた後、熱酸化により二酸化シリコン(SiO_2)からなる酸化膜3を設けて絶縁し、この穴の中から基板2の表面にかけて電極4、4'を対向してパターン形成を行う。

次に、この穴の中に電解液を含んだアルギン酸カルシウムからなる電解液含有ゲル6を入れ、この上にガス透過膜7で覆った構造である。

第4図(A)～(D)はこの製造工程を具体的に示すものである。

すなわち、(100)面を基板面とし、厚さが350 μm で直径が2インチのSi基板2を過酸化水素(H_2O_2)とアンモニア(NH_3)の混合溶液と濃硝酸(HNO_3)で洗浄した後、このSi基板2を水蒸気の存在のもとで約1000℃でウエット酸化し、Si基板2の全面に厚さが約0.8 μm の SiO_2 からなる酸化膜3を形成する。

次に、粘度が約60cPのネガ型レジスト(東京応化製, OMR-83)をSi基板2の表裏にスピコートしてレジスト膜を形成した後、表面のレジスト膜に投影露光を行い、穴形成部を開けする。

次に、50%弗酸(HF):40%弗化アンモン(NH_4F)=1:6の水溶液にSi基板2を浸漬し、露出部の酸化膜3を除いた後、引き続いて硫酸(H_2SO_4): H_2O_2 =2:1溶液を用いてレジストを除去する。

次に、液温が80℃で濃度が35%の水酸化カリウム(KOH)水溶液に浸漬して異方性エッチングを行い、深さが300 μm までエッチングした後、Si基

板2を純水でよく洗浄する。

その後、エッチング時に使用した SiO_2 膜を先と同じ50%HF:40% NH_4F =1:6の水溶液を用いて除去した後、再びウエット酸化を行って膜厚0.8 μm の SiO_2 よりなる酸化膜3を形成する。

次に、このSi基板2の上に真空蒸着法でクローム(Cr)を400 Åと金(Au)を4000 Åを形成した後、先と同じネガ型レジスト(OMR-83)を使用して電極形成用のレジストパターンを形成した後、Au膜は沃化カリ(KI)4 gと沃度(I_2)1 gを40 mlの水に溶した液で、またCr膜は苛性ソーダ0.5 gとフェリシアン化カリ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)を4 mlの水に溶した液を用いてエッチングし、電極4、4'を形成する。(以上第4図A)

次に、Si基板2の上で穴と、電極引き出し部を除くSi基板2の上をネガ型レジスト(OMR-83)で覆ってレジスト膜5を形成した後、濃度1モルのNaOH溶液に浸漬してレジストで覆われていない部分を親水性にする。

(以上同図B)

次に、アルギン酸ナトリウムを0.1モルの塩化カリ(KCl)水溶液に溶解して0.2%濃度としたA液と、

5%の塩化カルシウム(CaCl_2)を含む0.1モルのKCl水溶液からなるB液を準備する。

そして、先ずSi基板をA液に浸漬し、ゆっくりと引き上げるとレジスト膜5は疎水性のためA液は穴の中の中にのみ残っており、次いでB液に浸すとアルギン酸カルシウムからなる電解液含有ゲル6ができる。(以上同図C)

次に、電解液含有ゲル6の上に、そのゲルを覆うようにレジスト(例えばOMR-83)などからなるガス透過膜7を被覆することにより、小型酸素電極が完成する。

(以上同図D)

以上記した小型の酸素電極の製造方法は量産に適した方法であり、コスト低減が可能となった。

然し、バイオセンサの用途としては溶存酸素濃度のみを単独に測定する場合よりも、溶存酸素濃度とグルコース濃度、また、溶液中のアミノ酸濃

度とグルコース濃度と云うように、種類の異なる物質の濃度を同時測定する用途が多い。

そのため、同時測定が可能なバイオセンサの実用化が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

発明者等が提案している小型センサはSi基板を用いてなる単一のバイオセンサであって、複数種の濃度を同時測定するには複数の酵素電極あるいはこれと酸素電極を組み合わせる必要がある。

そこで、これらが一体化した集積型のバイオセンサを開発することが課題である。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題はSi基板に異方性エッチングを行って傾斜したエッチング面をもつ穴を作り、この基板の表面に酸化膜を設けて絶縁基板とした後、穴の底部より基板面に亘って二個の電極を設け、この穴の中に電解液を含有するゲルを充填した後、

穴の上面をガス透過性膜で被覆して構成される酸素電極、或いは該酸素電極のガス透過膜の上に更に酵素を固定して構成される酵素電極、の各センサについて、同種或いは異種のセンサ同士を基板裏面で接合して構成すると共に、この接合が、異方性エッチングが終わり、酸化膜を除去したSi基板面を硫酸と過酸化水素との混合液中で洗浄して親水性にした後に乾燥し、張り合わせた状態で加熱して脱水縮合させることを特徴として集積型センサの製造方法を構成することにより解決することができる。

〔作用〕

複数のセンサを一体化する方法としては、

- ① 同一基板上に種類の異なるセンサを作り、複数個を単位として切断し分離する方法。
- ② 基板の表裏に種類の異なるセンサを作り、この基板を切断して分離する方法。
- ③ 種類の異なるセンサを作った二枚の基板を張り合わせ、この基板を切断して表裏に異なるセ

そこで、この集積型センサの製造においては、平坦なSi基板面を親水性にした後に接着し、高温に加熱することにより脱水縮合させて接合する方法をとる。

すなわち、Si基板を親水性にして表面のSi原子に水酸基(OH基)を付着させた状態で接着し、OH基同士が吸引しあった状態で高温に加熱すると、



の脱水縮合反応により H_2O がとれ、Si-O-Siの強固な接合ができあがる。

本発明はこの方法により集積型センサを形成するものである。

〔実施例〕

以下の工程は酸素濃度とグルコース濃度を同時に測定できる酸素電極と酵素電極からなる集積型センサの製造例である。

まず、(100)面を表面にもつ厚さが $350\mu\text{m}$ で直径が2インチのSiウエハ二枚を用意し、過酸化水素(H_2O_2)とアンモニア(NH_3)の混合溶液と濃硝酸

ンサを作る方法。

などがある。

然し、①については、酸素電極と酵素電極或いは種類の異なる酵素電極をSi基板上の片面にマトリックス上に多数形成することはデッドスペースとクロストークの問題があり、センサの配列の決定には試行錯誤を必要とする。

また、②についてはSi基板として数 $100\mu\text{m}$ と薄い基板を用いるために、両面より深さが $300\mu\text{m}$ 程度の穴を開けると相互に貫通する恐れがあり、また、薬品処理により基板の材質が脆くなることから製造歩留まりが極端に低下すると云う問題がある。

以上のことから、③の張り合わせ構造が適している。

次に、張り合わせ法としては基板の裏面同士を接着剤を用いて接着する方法もあるが、このセンサは水溶液中で使用するものであり、長い間には接着剤が劣化して剥離したり、絶縁性が低下したりする。

酸(HNO_3)を用いて洗浄した。

次に、このSiウエハをウェット熱酸化し、この全面に膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の SiO_2 膜を形成した。

次に、ネガ型のフォトリソスト(東京応化製、OMR-83、粘度60cP)を使用してウエハの表裏に塗布し、 80°C で30分加熱した後、ウエハの表面にエッチング用レジストパターンを形成した。

次に、50%弗酸(HF):40%弗化アンモニウム(NH_4F)=1:6の水溶液にウエハを浸漬し、フォトリソストが被覆されていない露出部の SiO_2 膜をエッチングにより除去し、引き続いて硫酸(H_2SO_4): H_2O_2 =2:1の溶液を用いてレジストを除去した。

次に、 80°C の35%水酸化カリウム(KOH)溶液中でSiの異方性エッチングを行い、深さ $300\mu\text{m}$ の穴を開けた後、ウエハを純水で洗浄した。

この異方性エッチングの終了後に50% HF:40% NH_4F =1:6の水溶液にウエハを浸漬し、エッチング時に使用した SiO_2 膜を除去した。

(以上第1図A)

次に、 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 2 : 1$ の溶液中で5分間洗浄した後、沸騰した純水で良く洗浄し、乾燥した後、清浄な雰囲気の中で位置合わせを行いながら張り合わせ、 N_2 雰囲気の中で1000℃で3時間加熱するとウエハ同士は強固に接着した。(以上同図B)

次に、Siウエハを H_2O_2 と NH_3 の混合溶液と濃 HNO_3 を用いて洗浄した後、1000℃でウエット酸化して膜厚が0.8 μm の SiO_2 膜11を形成した。

次に、真空蒸着法により厚さが400 Åのクローム(Cr)膜と、この上に厚さが4000 Åの金(Au)の薄膜を形成し、ネガ型フォトリソスト(東京応化製、OMR-83, 粘度60cP)を使用して SiO_2 膜上に電極形成用のレジストパターンを形成した。

そして、露出したAu膜はAuのエッチング液(4 gのKIと1 gの I_2 を40 mlの H_2O に溶した液)で、またCrはCrのエッチング液(0.5 gのNaOHと1 gの $K_2Fe(CN)_6$ を4 mlの H_2O に溶した液)を使用して除去した後、純水で洗浄した後、 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 2 : 1$ の溶液に浸漬してレジストを除去し、接

合した基板の両面にAu電極12を形成した。

(以上同図C)

次に、本体表面で穴および電気的コンタクトをとるパッド以外のところをネガ型フォトリソスト(OMR-83)で被覆してレジスト膜13を作り、この状態でチップの切り出しを行った。

次に、チップを1モルのNaOH水溶液に浸漬すると、レジストに覆われていない所が親水性になった。

次に、アルギン酸カルシウムを充填するために次のA液とB液とを準備した。

A液: アルギン酸ナトリウムを0.1モルのKCl溶液の中に溶解したもの、ここでアルギン酸ナトリウムの濃度は0.4%。

B液: $CaCl_2$ を0.1モルのKCl水溶液の中に溶解したもの、ここで $CaCl_2$ の濃度は5%。

まず、A液にチップを浸漬してゆっくりと引き上げたところ、ネガ型のレジスト膜13は疎水性であるので、A液はレジスト膜13から弾かれて穴の中にのみ残った。

このチップをB液に浸漬したところA液は瞬時にゲル化して電解液含有ゲル14ができた。

(以上同図D)

次に、チップをシリコン樹脂液(KR-5240, 信越シリコン製)に浸漬することにより、電解液含有ゲル14の上にガス透過性膜15を被覆することができ、これにより二つの酸素電極16ができた。

(以上同図E)

次に、一方の酸素電極16のガス透過性膜15の上にグルコースオキシダーゼ17を固定した。

この固定法は、一方の酸素電極16でガス透過性膜15が付いている感応部をグルコースオキシダーゼ5mg, 10%牛血清アルブミン200 μl , 25%グルタルアルデヒド10 μl を含む混合溶液中に浸漬し、引き上げて反応させた後、純水で濯ぐことにより行い、これにより酵素電極18ができた。

以上の方法により酸素電極16と酵素電極18とからなる集積型センサが完成した。(以上同図F)

[発明の効果]

本発明の実施により、センサ相互間のクロストークがなく、小型な集積型センサを大量且つ容易に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

工程

第1図は集積型センサの製造方法を示す断面図、

第2図は小型酸素電極の斜視図、

第3図は第2図X-X'線における小型酸素電極の断面図、

第4図は小型酸素電極の製造プロセスを示す断面図、

である。

図において、

11は SiO_2 膜、

12はAu膜、

13はレジスト膜、

14は電解液含有ゲル、

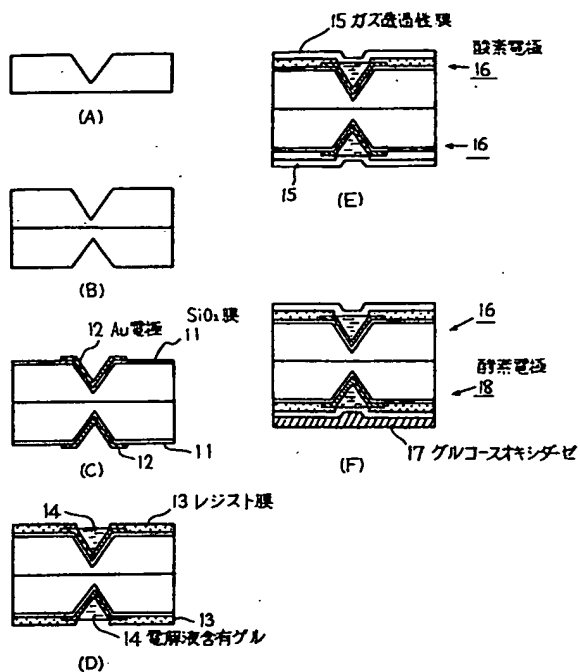
15はガス透過性膜、

16は酸素電極、

17はグルコースオキシダーゼ、

18は酵素電極、

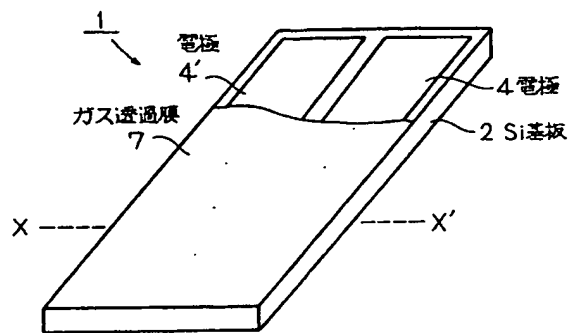
である。



集積型センサの製造工程を示す断面図

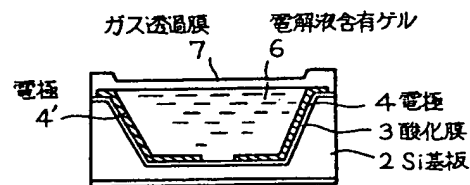
第 1 図

小型酸素電極



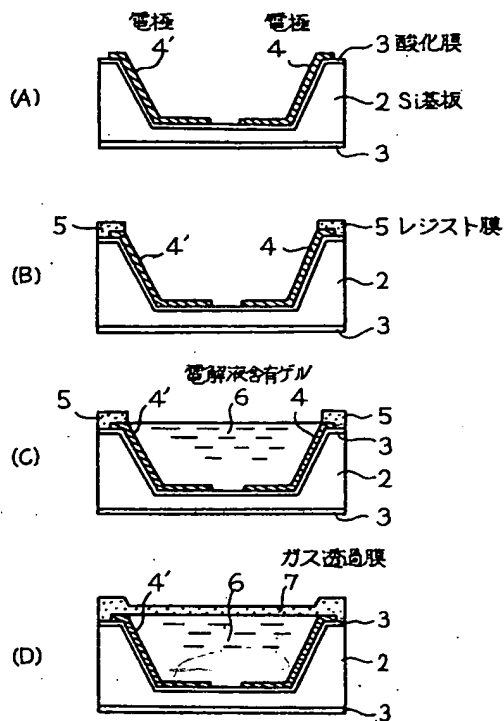
小型酸素電極の斜視図

第 2 図



第2図X-X'線における小型酸素電極の断面図

第 3 図



小型酸素電極の製造プロセスを示す断面図

第 4 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.